

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-069677

(43)Date of publication of application : 26.05.1980

(51)Int.Cl.

C09K 3/00
// C08F214/08
C08F220/24
D21H 1/40

(21)Application number : 53-142852

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.1978

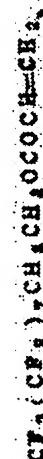
(72)Inventor : HAYASHI TAKAO
YAMAGISHI NOBUYUKI

(54) OIL REPELLENT HAVING IMPROVED FILM-FORMING PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: An oil repellent usable for oil resistant finish of paper, having improved film-forming properties and oil repellency, comprising a copolymer consisting of a perfluoroalkyl group-containing polymerizable compound, vinylidene chloride, and (or) (meth)acrylamide in a specific proportion.

CONSTITUTION: An oil repellent comprising a copolymer consisting of (A) 40W 70wt% of a 4W16C perfluoroalkyl group-containing polymerizable compound, e.g. the compound of the formula, (B) 58W22wt% of vinylidene chloride, and (C) 1W8wt% of (meth)acrylamide as structural units. The repellent is preferably used in the form of an aqueous suspension, and diluted with water to the solid content of 0.1W 2wt%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-69677

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 3/00
// C 08 F 214/08
220/24
D 21 H 1/40

識別記号

庁内整理番号
7229-4H
7019-4J
6779-4J
7107-4L

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 造膜性に優れた撥油剤

⑯ 特 願 昭53-142852

⑰ 出 願 昭53(1978)11月21日

⑱ 発 明 者 林孝雄

逗子市逗子7-13-29

⑲ 発 明 者 山岸展幸

横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 内田明

外1名

明 細 書

1. 発明の名称

造膜性に優れた撥油剤

2. 特許請求の範囲

1. 炭素数4～16個のパーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を40～70重量%、塩化ビニリデンを5～22重量%、及び一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{CONH}_2)$ (但し、式中のRは水素原子又はメチル基を示す) で表わされる化合物を1～8重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる撥油剤。

2. パーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物、塩化ビニリデン、及び $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{CONH}_2)$ の他に、その単独重合体のガラス転移温度 (T_g) が0℃以下の非フッ素系疎水性単量体が共重合体の全構成単位の10重量%以下の共重合割合で構成単位として含まれている特許請求の範囲第1項記載の撥油剤。

3. パーフルオロアルキル基を含有する重

合し得る化合物、塩化ビニリデン、及び $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{CONH}_2)$ の他に、カチオン性単量体が共重合体の全構成単位の10重量%以下の共重合割合で構成単位として含まれている特許請求の範囲第1項記載の撥油剤。

4. 共重合体の水性乳剤の形態に調製されている特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項記載の撥油剤。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、造膜性に優れた撥油剤に関し、更に詳しく言えば、パーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物、塩化ビニリデン、及びアクリルアミド又はメタクリルアミドを特定割合で構成単位として含む共重合体よりなる、特に紙の耐油加工に適した造膜性及び撥油性の優れた撥油剤に関するものである。

従来より、パーフルオロアルキル基を含有するアクリレート又はメタクリレートの如き化合物の重合体あるいはこれとアクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、

(2)

メチルビニルエーテルの如き他の重合し得る化合物との共重合体が撥水撥油性を有することは知られており、繊維用撥水撥油性剤としての用途が開示されている。而して、パーフルオロアルキル基含有のリン酸エステルなどが、紙の耐油加工に適した撥油性剤として使用され得ることも提案されている。例えば、特公昭48-4770号公報、特開昭53-77015号公報、米国特許第3083224号明細書などを参照。

然るに、従来市販されている紙用撥油性剤には、次の様な難点が認められる。即ち、通常は前記リン酸エステルの如き水溶性化合物が採用されているために、紙に撥水性を付与することができない。更に重要な難点は、サイズ剤が共存する場合に撥油性が著しく低下することである。従つて、市販の紙用撥油性剤による場合には、原紙として特殊な無サイズ紙が必要となり、サイズ紙には適用が困難である。

一般に、紙の耐油加工には、パルプに加工剤を添加混合し抄紙する内添加工法と、原紙に加工

(4)

剤を含浸またはコーティングする外添加工法がある。外添加工においては、サイズプレスや各種のコーターが用いられ、乾燥は80~100℃で数秒~数十秒の短時間で行なわれる。従つて、従来の繊維用撥水撥油性剤では、かかる紙の外添加工においてポリマー粒子がフィルム化せず、ほとんど性能を発揮しない。本出願人は、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビニリデン、及びγ-メチロールアクリルアミド又はγ-メチロールメタクリルアミドを特定割合で構成単位として含む共重合体からなる撥油性剤が、サイズ剤の影響を受け難く、無サイズ紙だけでなくサイズ紙にも適用可能であり、更に撥水性をも付与し得るものであり、紙用の撥水撥油性剤として外添加工においても有利に使用できることを先に提案した。特開昭51-133511号公報などを参照。

本発明者は、低温、短時間の乾燥でも均一なフィルムを形成し、外添加工法による紙の耐油加工で優れた撥油性を示すパーフルオロアルキ

(4)

ル基含有ポリマーを提供すべく、種々の研究、検討を重ねた結果、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニリデン及びアクリルアミド又はメタクリルアミドを特定割合で共重合せしめることによつて、前記目的が有利に達成されることを見出した。

本発明は、前記知見に基づいて完成されたものであり、炭素数4~16個のパーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を60~70重量%、塩化ビニリデンを5~22重量%、及び一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OR})\text{CONH}_2$ (但し、式中のRは水素原子又はメチル基を示す) で表わされる化合物を1~8重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる撥油性剤を新規に提供するものである。

本発明の撥油性剤は、紙の耐油加工において水性分散液の形態で使用されるのが一般的であるが、前記のγ-メチロールアクリルアミド類を共重合成分として含むものに比して、種々の利点が認められる。第一に、水性分散液としての

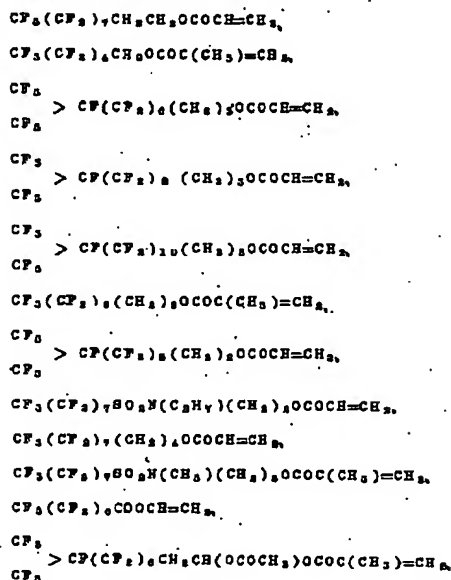
(5)

貯蔵安定性が良好であり、第二に、毒性の問題が解消され、第三に、共重合体の製造上の利点がある。即ち、γ-メチロールアクリルアミド類は、耐油加工紙が食品包装分野で使用される際に、ホルマリンの遊離など毒性の問題があるが、本発明によれば、かかる難点が解消される。また、γ-メチロールアクリルアミド類を含む共重合体は、貯蔵時などに強ホルマリンによる部分架橋が進行し易く、水性分散液などとしての安定性に難点が認められるが、本発明によれば貯蔵安定性も良好である。更に、本発明のアクリルアミド類は、γ-メチロールアクリルアミド類に比して、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物及び塩化ビニリデンとの共重合反応速度が高く、乳化重合などにおけるラジカル捕獲効率の点でも良好で、ブロッグ状副生物や反応誘起への主成分ポリマー付着傾向も少ない。

本発明において、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物として、従来より公知

(5)

乃至周知の化合物など、特に限定されずに種々のものを例示可能である。例えば、



(7)

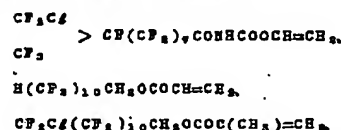
ことができる。また、塩化ビニリデンは、共重合体の造膜性を向上させる。後述の比較例などからも明らかな様に、アクリルアミド類を使用しないと膜性の向上効果が少なく、塩化ビニリデン以外のアルキルアクリレート類などとアクリルアミド類を組合せて使用しても高度の膜性を達成できない。

本発明においては、塩化ビニリデンや一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ に相当する化合物との反応性、入手の容易性その他を考慮するならば、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物として、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (但し、式中の R^1 は4~16個の炭素原子をもつ直鎖状又は分枝状のパーフルオロアルキル基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 R^3 は1~10個の炭素原子をもつ直鎖状又は分枝状の二価のアルキレン基を示す) で表わされるアクリレート又はメタクリレートを採用するのが、広範囲な商業的利用及び性能向上に対して特に有利であると言える。尚、 R^2 は炭素数6~14個のパーフルオロアルキル基

(8)



の如き炭素数4~16個のパーフルオロアルキル基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表される不飽和エステル類があげられ得る。また、本発明におけるパーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物には、



の如き重合し得る化合物などもあげ得るのであるが、通常は前記の様な末端パーフルオロアルキル基を含有するものの方が望ましい。

本発明において、一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ で表わされる化合物としては、アクリルアミド及びメタクリルアミドがある。これらは、単独でも二種組合せても使用され得る。かゝるアクリルアミド類を塩化ビニリデンと組合せて使用することにより、高度の膜性を示す共重合体を得る

(9)

であることが、 R^1 は炭素数2~6個の二価のアルキレン基であることが、特に望ましいものである。

本発明における共重合体について、塩化ビニリデンの共重合割合は、共重合体の全構成単位中の22~58重量多程度、特に25~50重量多程度が適当である。パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の共重合割合は、40~70重量多、好ましくは45~70重量多程度が適当である。また、一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ で表わされる化合物は、通常1~5重量多程度、特に2~5重量多程度の共重合割合が採用される。塩化ビニリデンが少ないと低透気性の向上効果が小さくなり、また余り多すぎると膜性が損なわれる。尚、塩化ビニリデンが多すぎても少なすぎても膜性が低下する。而して、一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ に相当する化合物の共重合割合が少なすぎると、膜性向上の効果が不充分となり、また多すぎると膜性向上効果が低下してしまう。

(10)

本発明における共重合体には、前記のパーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビニリデン及び一般式 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ に相当する化合物の他に、エチレン、酢酸ビニル、弗化ビニル、塩化ビニル、スチレン、ローメチルステレン、p-メチルステレン、アクリル酸とその低級アルキルエステル、メタクリル酸とその低級アルキルエステル、ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、ベンジルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、アジリジニルアクリレート又はメタクリレート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸の如きパーフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物の一種又は二種以上を、共重合体の構成単位として共重合させることも可能である。これらのパーフルオロアルキル基を含まない重合し得

(11)

上せしめることが可能である。かかる単量体は、共重合体の全構成単位の10重量%以下、特に1~5重量%程度の共重合割合で採用され得る。

本発明の共重合体を得るためには、種々の重合反応方式や条件が任意に選択でき、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など各種の重合方式のいずれをも採用できる。

例えば、共重合しようとするモノマーの混合物を界面活性剤などの存在下に水に乳化させ、攪拌下に共重合させる方法が採用され得る。反応系には過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチルアミン-2塩酸塩、過酸化ナトリウム、過酸化アセチル等の重合反応に使用される重合開始剤を添加し得る。また界面活性剤は陰イオン性、陽イオン性、非イオン性あるいは両性の各種乳化剤を使用できる。望ましい界面活性剤は、エチレンオキッドとイソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイルアルコール、炭素数12~18のアルカンテオール、炭素数12~18のアルキルアミン等

(13)

特開 昭55-69677(4)

る化合物を共重合させることによつて、撥水、撥油性、引裂強さ、耐折強さなどの種々の性質を適宜に改善し得るものである。

本発明の好適な実施態様においては、前記三種の構成単位成分の他に、その単量重合体のガラス転移温度(T_g)が0℃以下程度と低い非フッ素系親水性単量体、例えばローブチルアクリレート、エチルアクリレート、n-エチルヘキシルアクリレート、ジオクタチルアクリレート、ブタジエン、プロピオン酸ビニルなど、あるいはカチオン性単量体、例えばジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-3-ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどの塩(酢酸塩、塩酸塩など)または第四級アンモニウム塩などを共重合体の構成単位として含有せしめるのが望ましい。カチオン性単量体を少量共重合させることによつて、水性乳濁液としての機械的安定性を向上せしめることが可能であり、低 T_g 単量体の併用により共重合体の造膜性を更に向

(12)

との重合生成物、炭素数12~18のアルキルアミンの酢酸塩、及びオレイルアルコールのリン酸エステルなどを包含する。

而して、本発明の膜材料は、紙の耐油加工に好適に使用され、通常は水性乳濁液の形態に調製されるのが望ましい。かかる形態で得るためには、乳化重合法を採用するのが望ましい。乳化重合の収率(ラテックス収率)を高め、粒子径の小さい共重合体を得るためには、重合反応時の水性媒体に水溶性の有機溶剤を添加するのが良い。例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの如きグリコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンの如きケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルの如きエステル類などが水溶性の有機溶剤として採用され得る。かかる水溶性有機溶剤は、5~20重量%程度の濃度で水性媒体に添加混合され得る。また、乳化重合時の

(14)

乳化剤としては、ラタックスの化学的安定性、助剤との併用性などの点から非イオン性界面活性剤の使用が好ましい。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチレンオキシド-プロピレンオキシド系ブロック共重合体などが非イオン性界面活性剤として採用可能である。更に、乳化重合温度は、50~65℃程度が好適であり、50℃以下では重合率が低下し、65℃以上では生成共重合体の粒子径が大きくなる傾向が認められる。重合時間は15~20時間程度で充分であり、モノマー転化率99%以上が可能である。

かくして得られる本発明の共重合体より成る製油剤は、任意の方法で被処理物品に適用される。例えば水性乳濁液のものである場合には、固形分濃度が0.1~2%になるように原液を水で希釈し、サイズプレスまたはタブタイズで原紙を浸漬処理するか、カレンダーロールや種々のロールコーターを用いて施工し、50~120

(15)

実施例1

内容積1.8の耐圧重合反応器に、

$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 50g、塩化ビニリデン 45g、アクリルアミド 5g、脱酸素したイオン交換水 250g、エチレンジリコールモノメチルエーテル 50g、ポリオキシエチレンセチルエーテル 5g、およびアゾビスイソブチルアミジン塩酸塩 0.2gを入れ、密閉後に窒素ガスを3kg/cm²の圧力になるまで導入し、脱気した。この窒素ガスの導入-脱気操作を3回くり返して、重合反応器内の空気を窒素ガスで置換した。反応器を恒温水槽に入れ、300 r.p.m. で内容物を撹拌しながら15時間重合反応を行なった。98%の収率で半透明のラタックスが得られた。

このラタックスを水で希釈して、固形分濃度0.5重量%の処理液を調製し、サイズプレスを用いて乾率が50%になるような速度で無タイズ紙(坪量50g/m²)を浸漬処理した。次いで、80℃に加熱したドラムドライヤーで

(17)

特開 昭55-69677(5)

で乾燥することにより製油加工紙が得られる。又必要ならば適量なるサイズ剤と共に適用してもよい。

次に本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでない事は勿論である。

以下の実施例中に示す製油性については、第1表に示した混合油を用いる TAPPI RC-338Kによる製油度で表わしてある。

第1表

製油度	ひまし油	トルエン	n-ヘプタン
1	100vol%	0vol%	0vol%
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

(16)

15秒間乾燥した。得られた加工紙は製油度12を示した。

実施例2~5及び比較例1~4

実施例1と同様の方法で、下記第2表に示す共重合組成の各種共重合体ラタックスを合成し、製油性の比較試験を行なった。製油処理法は実施例1と同様に実施し、得られる試験結果を下記第2表にまとめて示す。

第2表

	共重合組成 (重量%)	製油度
実施例2	PA/Vdols/AM(40/55/5)	10
3	PA/Vdols/AM(60/35/5)	12
4	PA/Vdols/AM(70/25/5)	12
5	PA/Vdols/BA/AM(60/30/5/5)	12
比較例1	PA/Vdols(40/40)	8
2	PA/MMA/AM(60/35/5)	1
3	PA/EA/AM(60/35/5)	6
4	PA/BA/AM(60/35/5)	8

(18)

尚、前記第2段において、PA は
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CnF}_{2n+1}$ ($n=5, 8, 10$,
 12 が 0.5 : 3 : 2 : 1)、Vdol は塩化ビニ
 リデン、AM はアクリルアミド、EA はエチルアク
 リレート、MMA はメチルメタクリレート、BA
 はブチルアクリレートを示している。

実施例6

モノマーとして PA 50g、塩化ビニリデン
 42g、アクリルアミド5g、および
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^-$ 3gを用い、
 実施例1と同様の方法で重合して共重合体のラ
 タックスを得た。得られたラタックスの一部を
 水で0.5重量百分濃度希釈し、サイズブ
 レスを用いて無サイズ紙の耐油加工を行った。
 このようにして得られた耐油加工紙は撥油性
 12を示した。また、このラタックスはきわめ
 て優秀な機械的安定性を示した。

代理人 内 田 明
 代理人 萩 原 亮 一

(19)